ı

Fungizide Mischungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) Dithianon der Formel II.

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

20

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Die Verbindung II, 5,10-Dioxo-5,10-dihydro-naphtho[2,3-b][1,4]dithiin-2,3-dicarbonitril, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (GB 857 383; common name: Dithianon). Dithianon ist seit Langem im Markt zur Bekämpfung von Obst- und Gemüsekrankheiten, die durch Alternaria-, Boytritis- und Venturia-Arten verursacht werden, etabliert.

30

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit Dithianon sind allgemein aus EP-A 988 790 bekannt. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift

WO 2005/000024 PCT/EP2004/006647

umfasst, ist jedoch nicht explizit erwähnt. Die Kombination der Verbindung I mit Dithianon ist daher neu.

2

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die fungizide Wirkung dieser Mischungen gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* lässt jedoch zu wünschen übrig.

Das biologische Verhalten von Oomyceten weicht deutlich von dem der Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten ab, denn Oomyceten sind biologisch eher mit Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen gegen "echte Pilze", wie Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten nur sehr eingeschränkt auf Oomyceten übertragbar.

15

Oomyceten verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch Rebenperonospora verursacht.

20

Es besteht ein andauernder Bedarf an neuen *Oomyceten*-Mitteln in der Landwirtschaft, da die Schadpilze gegen die im Markt etablierten Produkte, wie z.B. Metalaxyl und strukturell ähnliche Wirkstoffe, bereits verbreitet Resistenzen entwickelt haben.

Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei möglichst geringer Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine ausreichende Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.

30

35

40

Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindung II nacheinander *Oomyceten* besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen (synergistische Mischungen).

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachs-

tumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Wirkstoffe ausgewählt aus den folgenden Gruppen in Frage:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
 - Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
 - Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
 - Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Famoxadon, Fenamidon, Fenamimol,
- Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
 - Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferoxychlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, (basisches) Kupfersulfat, Kupferoxychlorid-sulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel
 - Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon,
 - Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,

 Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl,
- Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
 Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt.

30

PCT/EP2004/006647

Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen pflanzenpathogene Pilze aus der Klasse der *Oomyceten*, insbesondere von *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, sowie *Plasmopara viticola* an Reben. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

10

5

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von *Oomyceten* an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Kartoffeln, Tomaten, Reben und entsprechende Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule an Tomaten und Kartoffeln, die durch *Phytophthora infestans* verursacht wird, sowie des falschen Rebenmehltaus (Rebenperonospora), verursacht durch *Plasmopara viticola*.

Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Kombination der Verbindungen I und II auch zur Bekämpfung anderer Pathogene geeignet, wie z. B. Septoria- und Puccinia-Arten in Getreide und Alternaria- und Boytritis-Arten in Gemüse, Obst und Wein.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 10:1 bis 1:50, insbesondere 5:1 bis 1:20 angewandt.

30

25

Die Komponenten III und IV werden ggf. im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

WO 2005/000024 PCT/EP2004/006647

5

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 500 g/100kg, insbesondere 5 bis 200 g/100 kg verwendet.

5

10

25

'Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 20 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
 - Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des
 Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphe-

nolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

5

10

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

25

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

30

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungs 35 mittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergier mittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

5

10

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und
 Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

25 G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

30 2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

35

8

J) ULV- Lösungen (UL)

20

25

35

40

- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.
- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus berei-5 teten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfin-10 dungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Sub-15 stanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, 30 Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

10

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

30

35

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 5 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 10 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die von den in EP-A 988 790 beschriebenen Dithianon-Mischungen bekannten Verbindungen A und B verwendet:

15

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	•	Kontrolle (unbehandelt)	(81 % Befall)
2		4	51
	II (Dithianon)	16	13
3		4	13
		1	1
4	Vergleich A	4	13
5	Vergleich B	4	13

Tabelle B - erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	I+II 4+16 ppm 1:4	81	57

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
7	l+ll 4+4 ppm 1:1	75	57
8	i+i! 4+1 ppm 4:1	75	51

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Tabelle C - Vergleichsversuche - Aus EP-A 988 790 bekannte Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
9	A+II 4+16 ppm 1:4	13	25
10	A+II 4+4 ppm 1:1	26	25
11	A+II 4+1 ppm 4:1	26	14
12	B+II 4+16 ppm 1:4	26	25
13	B+II 4+4 ppm 1:1	26	25
14	B+II 4+1 ppm 4:1 er Wirkungsgrad nach der Coll	0	14

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

5

10

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet, während die aus EP-A 988 790 bekannten Dithianon-Mischungen der Vergleichswirkstoffe gegen *Oomyceten* nur mäßig wirksam sind.

ı

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) Dithianon der Formel II.

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.

15

3. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.

Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 auf die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen oder den Boden in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.

- Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut anwendet.
- 5 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Plasmopara viticola* bekämpft wird.
 - 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 0,001 bis 1 g/kg.

10

 Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Oomyceten geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No TCT/EP2004/006647

A 01 400		→CI/EP2	004/006647
A. CLASSI	IFICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/90		
	//(A01N43/90,43:32)		
According to			
	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification system)		
IPC 7	A01N	ion symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the field	ds searched
Electronic d			
Electronic a	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms t	used)
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data		
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	levant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID 29 March 2000 (2000-03-29) the whole document	. co)	
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	[J]	
	legories of cited documents:	Y Patent family members are list	ed in annex.
'A' docume	ant defining the general state of the art unlich is not	"T" later document published after the or priority date and not in conflict w	ith the application but
CONSIG	ered to be of particular relevance	invention	theory underlying the
"L" docume	alle If which may throw doubts on priority, doi:n/o) or	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or can involve an inventive step when the	not be considered to
Glation	is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the	e claimed invention
"P" docume	nearis The property of the international filing date but	ments, such combination being ob in the art.	more other such docu- vious to a person skilled
	actual completion of the international search	*&" document member of the same pate	-
	2 July 2004	Date of mailing of the international s	жагсп героп
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (431, 70) 445 0040 Tu od 054		
	Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Bertrand, F	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

T/EP2004/006647

	Patent document		Dublication				
	cited in search report	 	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
	EP 0988790	Α	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES PT SI	240648 69908052 69908052 988790 0988790 2203021 988790	2 D1 2 T2 3 T3 4 A1 5 T3 T	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003 31-10-2003
- 1							

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ternationales Aktenzeichen PCT/EP2004/006647

A KLASS	SIGNEDING PEO		CT/EP2004/006647
ÎPK 7	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/90		
	//(A01N43/90,43:32)		
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssy A01N	mbole)	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen	, soweit diese unter die recher	Chlerton Coblete fellow
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbani	k (Name der Datenbank und e	VII. Verwendete Suchheariffe)
EPO-In	iternal, CHEM ABS Data, WPI Data		o contact may
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommende	en Teile Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAM 29. März 2000 (2000-03-29) das ganze Dokument	ID CO)	
	· ·		
	•		,
!			
	•		•
.			
İ	·		
Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Pate	ntfamilie
a veronem	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : tlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedouten gerand der Verbrik definiert,	*T* Spätere Veröffentlichung	die nach dem internationalen Anmeldedatum
E' älteres D	Onlyment des ledech ant an arter and its	Anmeldung nicht kollidie Erfindung zugrundeliege	nie riach dem internationalen Anmeldedatum n veröffentlicht worden ist und mit der rt, sondern nur zum Verständnis des der nden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
L* Veröffent	lichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelheft er-	"X" Veröffentlichung von besc	onderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
anderen soll oder	in zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden r die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ihrt)	erfinderischer Tätigkeit b "Y" Veröffentlichung von besc	eruhend betrachtet werden
eine Ber Veröffenti	ihrt) klitchung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht lichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen diese diese Verbindung für ein	entlichung mit einer oder mehreren anderen r Kategorie in Verbindung gebracht wird und en Fachmann naheliegend ist
	bschlusses der internationalen Recherche		ied derselben Patentfamilie ist nationalen Recherchenberichts
	. Juli 2004	02/08/2004	
ame und Po	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediens	teter
	Tel. (+31-70) 340-3016 Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand.	:

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffent angen, die zur selben Patentfamilie gehören

mationales Aktenzeichen FCT/EP2004/006647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung
EP 0988790 A	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES PT SI	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1 2203021 T3 988790 T 988790 T1	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003 31-10-2003

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.